

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

=> FSE DE2064096/PN

SEA DE2064096/PN
L1 1 DE2064096/PN

FSE
*** ITERATION 1 ***

SET SMARTSELECT ON
SET COMMAND COMPLETED

SET HIGHLIGHTING OFF
SET COMMAND COMPLETED

SEL L1 1- PN, APPS
L2 SEL L1 1- PN APPS : 6 TERMS

SEA L2
L3 1 L2

DEL L3- Y
FSORT L1
L3 1 FSO L1

0 Multi-record Families
1 Individual Record Answer 1
0 Non-patent Records

SET SMARTSELECT OFF
SET COMMAND COMPLETED

SET HIGHLIGHTING DEF
SET COMMAND COMPLETED

=> D L3 BIB ABS TOT

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
AN 1972-44847T [28] WPIDS
TI Pyrimidine 5-carboxylic acid esters - from polychloroalkylimide acid chlorides and beta-aminoacrylic acid esters, plant protec.
DC C02
PA (FARB) FARBENFAB BAYER AG
CYC 5
PI NL 7117900 A (197228)*
JP 47012975 A (197228)
DE 2064096 A (197229) <--
BE 777388 A (197230)
FR 2121033 A (197249)
DE 2064096 B 19780803 (197832) <--
PRAI DE 1970-2064096 19701228
AN 1972-44847T [28] WPIDS

Abstract of
DE 2064096

AB NL 7117900 A UPAB: 19930831
Title cpds. of gen formula (I):- where R1 and R2 are same or different H, Cl, perchloromethyl or -ethyl, trichlorovinyl, trifluoromethyl or phenyl mono- or poly substn. with Cl or CF3; R3 = opt. branched alkyl (1-12C) or cycloalkyl (5-6C) both opt. mono- or poly substn. with alkoxy (1-3C), alkylmercapto, nitrile, alkoxy carbonyl or phenyl, opt. substn. with one or more F, Cl, alkyl (1-3C) or CF3; R4= as in R3 or also H, phenyl opt. mono- or poly-substd. with F, Cl, alkyl (1-3C) or CF3; or naphthyl, are prepnd. by reacting cpds. (II):- R1-CCl2-N=CCl-R2 with cpds. (III):- at pref. 10-150 degrees C R4-C=CH-COOR3 in a mole ratio (I):(II):(III)=1:1 to 1:4 in inert solvent and in the presence of an acid-accepting agent.

=> LOGOFF

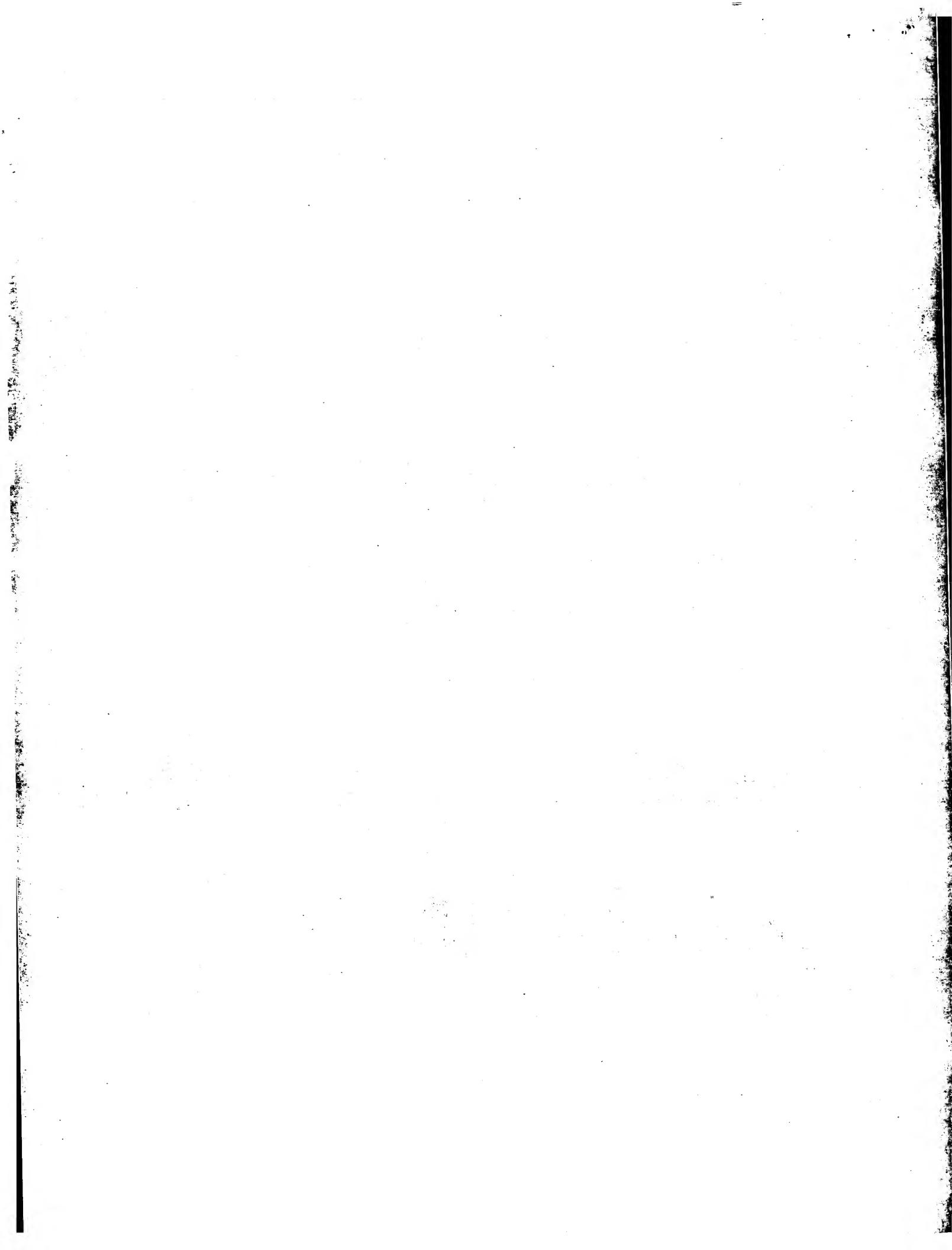
ALL L# QUERIES AND ANSWER SETS ARE DELETED AT LOGOFF

LOGOFF? (Y)/N/HOLD: log y

'LOG Y' IS NOT VALID HERE

For an explanation, enter "HELP LOGOFF".

=>



(51)

Int. Cl.:

C 07 d, 51/36

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 12 p. 7/01

(10)

Offenlegungsschrift 2064 096

(11)

Aktenzeichen: P 20 64 096.4

(21)

Anmeldetag: 28. Dezember 1970

(22)

Offenlegungstag: 6. Juli 1972

(43)

Ausstellungsriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(12)

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Pyrimidincarbonsäureestern

(14)

Zusatz zu: —

(22)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Farbenfabriken Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

(72)

Als Erfinder benannt: Grohe, Klaus, Dr., 5000 Köln

DT 2064 096

2064096

FARBENFABRIKEN BAYER AG

LEVERKUSEN-Bayerwerk

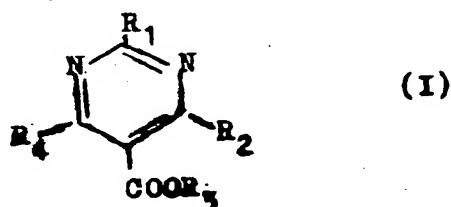
Patent-Abteilung Sh/La

24. Dez. 1970

Verfahren zur Herstellung von Pyrimidincarbonsäureestern

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Pyrimidin-5-carbonsäureestern, sowie neue Derivate der Pyrimidin-5-carbonsäureester.

Es wurde gefunden, daß man auf einfache Weise Pyrimidin-5-carbonsäureester der allgemeinen Formel I



in der

R₁ und R₂ gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Chlor, einen Perchlormethyl-, Perchlorethyl-, Trichlorvinyl-, Trifluormethyl-Rest oder einen gegebenenfalls durch Chlor oder Trifluormethyl ein- oder mehrfach substituierten Phenyl-Rest bedeuten,

R₃ für einen gegebenenfalls verzweigten C₁-C₁₂-Alkyl- oder einen C₅- oder C₆-Cycloalkylrest steht, wobei diese Reste gegebenenfalls durch eine C₁-C₃-Alkoxy- oder Alkylmercaptogruppe, durch die Nitril- oder eine Alkoxy carbonylgruppe, oder durch eine gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, einen C₁-C₃-Alkyl- oder den Trifluormethyl-

Le A 15 391

- 1 -

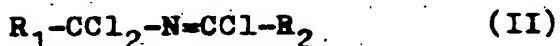
209828 / 1150

BAD ORIGINAL

Rest ein- oder mehrfach substituierte Phenylgruppe
substituiert sind, und

R_4 die gleiche Bedeutung wie R_3 hat oder für Wasserstoff
oder für eine gegebenenfalls durch Fluor, durch Chlor,
durch eine C_1-C_3 -Alkyl- oder durch den Trifluormethyl-
rest ein- oder mehrfach substituierte Phenylgruppe sowie
für die Naphthylgruppe steht,

herstellen kann, wenn man Polychloralkyl-imidsäureethchloride
der allgemeinen Formel II



worin R_1 und R_2 die oben angegebene Bedeutung haben, mit β -
Aminoacrylsäureester der allgemeinen Formel III



worin R_3 und R_4 ebenfalls die oben angegebene Bedeutung be-
sitzen, umsetzt.

Zu den unter R_3 und R_4 genannten Resten werden folgende Gruppen
beispielhaft genannt:

Für den C_1-C_{12} -Alkylrest:

Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl und Isomere, Pentyl,
Hexyl, Octyl und Decyl,

Für die C_1-C_5 -Alkoxycarbonylgruppe:

Methoxy, Äthoxy, Propoxy und Isopropoxy.

Für die C_1-C_4 -Alkylmercaptogruppe:

Methylmercapto, Äthylmercapto, Propylmercapto und Isopropyl-
mercapto

und für die Alkoxy carbonylgruppe:

Methoxy carbonyl, Äthoxy carbonyl.

Die als Ausgangsmaterial verwendeten Polychloralkylimidsäurechloride sind bekannt. Sie werden z.B. durch Chlorierung von tert. Aminen, tert.-Carbamidsäurechloriden oder N-Alkylimidsäurechloriden erhalten (Neuere Meth. der präp. org. Chemie, Bd. VI, S. 1 (1970)).

Bevorzugt werden zur erfindungsgemäßen Reaktion eingesetzt: Dichlormethylisocyaniddichlorid, N-Pentachloräthylisocyaniddichlorid, α,α -Dichlorbenzylisocyaniddichlorid, β,β -Dichlorpentachlorbenzyl-isocyaniddichlorid, Pentachlorallylisocyaniddichlorid, α,α -Dichlor-o-chlorbenzylisocyaniddichlorid, α,α -Dichlor-m-chlorbenzylisocyaniddichlorid, α,α -Dichlor-p-chlorbezylisocyaniddichlorid, α,α -Dichlor-3,4-dichlor-benzyl-isocyaniddichlorid, α,α -Dichlor-m-trifluormethylbenzyl-isocyaniddichlorid, N-Pentachloräthyl-trichloracetimidsäurechlorid, N-(α,α -Dichlorbenzyl)-trichloracetamidsäurechlorid, N-(α,α -Dichlor-2-chlorbenzyl)-trichloracetimidsäurechlorid, besonders bevorzugt ist Trichlormethylisocyaniddichlorid.

Gleichfalls bekannt und gut zugänglich sind die β -Aminoacrylsäureester. Sie können auf einfache Weise durch Umsetzung von Acylessigester mit Ammoniak (Organicum, Organisch Chem. Grundpraktikum VEB Deutscher Verlag d. Wissenschaften Berlin S. 354 (1964) durch Reaktion von Grignard-Verbindungen mit Cyanessigester (Collection of Czechoslovak Chemical Communications 25, 607 (1960)) sowie durch Umsetzung von Fropiolsäureester mit Ammoniak oder Harnstoff (Monatshefte f. Chemie 36, 109 (1915)) hergestellt werden.

In der erfindungsgemäßen Umsetzung finden bevorzugt Verwendung β -Aminocrotonsäure-n-butylester, β -Aminocrotonsäurebenzylester, β -Aminozimtsäureäthylester, p-Chlor- β -aminozimtsäureäthylester, β -Amino- β -äthyl-acrylsäureäthylester, β -Amino- β -n-butyl-acrylsäureäthylester, sowie die bisher noch nicht bekannten durch Umsetzung der entsprechenden bekannten Acylessigester mit Ammoniak herstellbaren Verbindungen β -Aminocrotonsäurecyclohexylester, β -Aminocrotonsäure- β' -cyanäthylester, β -Aminocroton-säuredodecylester, β -Amino- β -cyclohexyl-acrylsäureäthylester, β -Amino- β -(p-chlorbenzyl)-acrylsäureäthylester und β -Amino-crotonsäure- β' -propoxyäthylester. Besonders bevorzugt sind β -Aminocrotonsäuremethylester und β -Aminocrotonsäureäthylester.

Die erfindungsgemäße Umsetzung der Perchloralkylimidsäurechloride mit den β -Aminoacrylsäureestern wird bei Temperaturen von 0 - 250 °C, vorz. bei 10-150 °C durchgeführt.

Im allgemeinen werden das Perchloralkylimidsäurechlorid und der β -Aminoacrylsäureester im Molverhältnis 1:1 bis 1:4 in Substanz oder bevorzugt in einem indifferenten Lösungsmittel auf 30 - 250 °C, vorzugsweise auf 30 - 150 °C erhitzt, wobei zur Bindung des freiwerdenden Chlorwasserstoffs vorzugsweise im stöchiometrischen Verhältnis eine Base zugegeben wird.

In einer Variante dieses Verfahrens werden die beiden Reaktionskomponenten vorzugsweise äquimolekular, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und/oder eines indifferenten Lösungsmittels auf 30 - 250 °C, vorzugsweise auf 30 - 150 °C bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung erhitzt.

In einer weiteren, speziellen Variante dieses Verfahrens werden ungefähr äquimolare Mengen der beiden Reaktionskomponenten in einem Zweiphasensystem aus Wasser und einem mit Wasser nicht mischbaren indifferenten Lösungsmittel in Gegenwart der stöchiometrischen Menge Base bei 0 - 50 °C, vorzugsweise bei 10 - 20 °C zur Umsetzung gebracht.

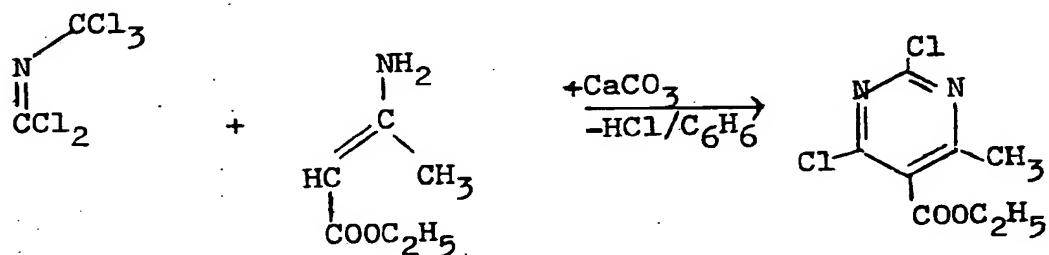
Für das erfindungsgemäße Verfahren finden gegebenenfalls als indifferenten Lösungsmittel Kohlenwasserstoffe oder chlorierte Kohlenwasserstoffe wie z. B. Benzol, Toluol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, sowie Äther, Tetrahydrofuran, Sulfolan Verwendung.

Zur Neutralisation des freiwerdenden Chlorwasserstoffs können sowohl anorganische Basen vorzugsweise Calciumcarbonat sowie Bariumcarbonat, Calciumoxid, Bariumoxid, Natriumbicarbonat, Natriumacetat oder Aetznatron als auch organische Basen wie z.B. Pyridin, Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylcarb-

amidsäureester, Triäthylendiamin, 1,8-Diazabicyclo [5,4,0] undec-7-en, Äthyldiisopropylamin und Äthyldicyclohexylamin Verwendung finden..

Als Katalysatoren für die zweite Verfahrensvariante finden Triarylpophosphine wie z.B. Triphenylphosphin oder Tris-para-chlorphenylphosphin oder schwache organische Basen, vorzugsweise Triaryl- oder Alkyldiarylamine (z.B. Triphenyl-, N-Methyldiphenyl- oder N-Äthyldiphenylamin) sowie Lewis-Säuren (z.B. Eisen-III-chlorid, Aluminiumchlorid oder Zinntetrachlorid) Verwendung.

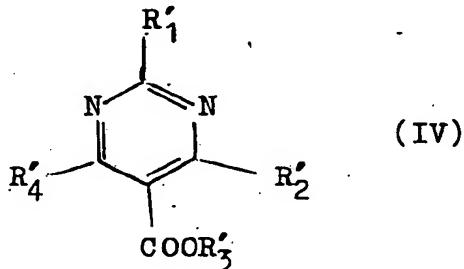
Verwendet man beispielsweise Trichlormethylisocyaniddichlorid und β -Aminocrotonsäureäthylester als Ausgangsverbindungen, CaCO_3 als Base und Benzol als Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren, so kann der Reaktionsablauf in etwa durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



Das bei dieser Durchführungsart durch die Neutralisation des Chlorwasserstoffs gebildete Wasser führt einen Teil des β -Aminocrotonsäureäthylesters in Acetessigsäureäthylester über.

Die auf diese Weise darstellbaren Pyrimidin-5-carbonester können durch Umkristallisation oder Destillation gereinigt werden.

Außer den auf diese Weise darstellbaren bereits bekannten Pyrimidin-5-carbonsäureestern ist eine große Zahl neuer Pyrimidin-5-carbonsäureester zugänglich geworden, die durch die allgemeine Formel IV



gekennzeichnet sind, wobei

- R_1' und R_2' gleich und verschieden sein können und Chlor, einen Perchlormethyl-, Perchloräthyl-, Trichlorvinyl- oder Trifluormethylrest bedeuten,
- R_3' für einen gegebenenfalls verzweigten C_1-C_{12} -Alkyl- oder für einen Cyclopentyl- oder Cyclohexylrest steht, wobei dieser Rest gegebenenfalls durch eine C_1-C_3 -Alkoxy- oder Alkylmercaptogruppe, durch die Nitril- oder eine Alkoxycarbonylgruppe, sowie durch eine gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, einen C_1-C_3 -Alkyl- oder den Trifluormethylrest ein- oder mehrfach substituierte Phenylgruppe substituiert sein kann und
- R_4' für einen C_1-C_{12} -Alkyl- oder für einen Cyclopentyl- oder Cyclohexylrest steht, wobei dieser Rest gegebenenfalls durch die Nitril- oder Alkoxycarbonylgruppe sowie durch eine gegebenenfalls durch Halogen, durch eine C_1-C_3 -Alkyl- oder durch die Trifluormethylgruppe ein- oder mehrfach substituierte Phenylgruppe substituiert sein kann, oder für einen gegebenenfalls durch Fluor, durch Chlor,

durch eine C₁-C₃-Alkyl- oder durch die Trifluormethylgrupp substituierten Phenylrest sowie für den Naphthylrest steht.

Zu den unter R₃ und R₄ genannten Resten werden folgende Gruppen beispielhaft genannt:

Für den C₁-C₁₂-Alkylrest:

Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl und Isomere, Pentyl Hexyl, Octyl und Dodecyl,

für die C₁-C₃-Alkoxygruppe:

Methoxy, Äthoxy, Propoxy, und Isoproxy,

Für die C₁-C₄-Alkylmercaptogruppe:

Methylmercapto, Äthylmercapto, Propylmercapto und Isopropylmercapto

und für die Alkoxycarbonylgruppe:

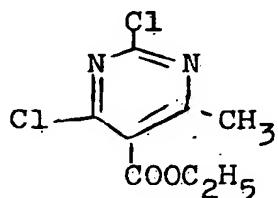
Methoxycarbonyl, Äthoxycarbonyl.

Im Rahmen dieser durch die allgemeine Formel gekennzeichneten Verbindungen sind bevorzugt 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäureisopropylester, 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure-n-butylester, 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure-n-dodecylester, 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäurecyclohexylester, 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäurebenzylester, 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure-β-cyanäthylester, 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure-β-propoxyäthylester, 2,4-Dichlor-6-cyclohexyl-pyrimidin-5-carbonsäureäthylester, 2,4-Dichlor-6-phenyl-pyrimidin-5-carbonsäureäthylester, 2,4-Dichlor-6-(p-chlorphenyl)-pyrimidin-5-carbonsäureäthylester, 2,4-Dichlor-6-(p-chlorbenzyl)-pyrimidin-5-carbonsäureäthylester und besonders bevorzugt 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäuremethylester, 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäureäthylester.

Die Pyrimidin-5-carbonsäureester sind wertvolle Ausgangsprodukte für die Synthese von Pflanzenschutzmitteln und können auch direkt als solch Verwendung finden.

Beispiel 1

Eine Lösung von 968 g (4,5 Mol) Trichlormethylisocyaniddichlorid in 850 ml trockenem Benzol wird unter Rühren und Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 1161 g (9 Mol) β -Aminocrotonsäureäthylester in 650 ml Benzol versetzt. Dann gibt man 500 g (5 Mol) CaCO_3 zu und erhitzt vorsichtig auf 35–40° C, wobei stürmische Gasentwicklung eintritt. Wenn die Gasentwicklung schwächer wird, nach ca. 1,5 Stdn., erhitzt man noch 1 Std. unter Rückfluß zum Sieden. Die Suspension wird dann heiß abgesaugt und der Rückstand gut mit Benzol gewaschen. Das Filtrat wird i.V. vom Benzol befreit und das zurückbleibende dunkelbraune Oel i. Feinvak. fraktioniert. Man erhält ca. 750g (71% d.Th.) 2,4-Dichlor-6-methylpyrimidin-5-carbonsäureäthylester der Formel



vom Kp 115–120°C /0,4–0,5 Torr, n_D^{20} : 1,5188

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (Molgewicht 235)

	C	H	Cl
Ber.:	40,8 %	3,41 %	30,2 %
Gef.:	40,9 %	3,7 %	29,7 %

Beispiel 2

Eine Lösung von 86 g (0,4 Mol) Trichlormethylisocyaniddichlorid in 125 ml CCl_4 wird bei 0-10° C tropfenweise mit einer Lösung von 51,6 g (0,4 Mol) β -Amino-crotonsäureäthylester in 125 ml CCl_4 versetzt. Dann gibt man 100 ml Eiswasser zu und trägt bei 0-10° C portionsweise 101 g (1,2 Mol) NaHCO_3 ein. Man röhrt anschließend bei 10-20° C bis zur Beendigung der Gasentwicklung, trennt die CCl_4 -Phase ab, trocknet über Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Durch fraktionierte Destillation erhält man 20 g 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure-äthylester vom Kp. 110-115° C / 0,3 Torr.

Beispiel 3

Eine Lösung von 64,5 g (0,3 Mol) Trichlormethylisocyaniddichlorid in 100 ml trockenem Benzol wird unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit einem Gemisch von 40 g (0,3 Mol) β -Aminocrotonsäureäthylester und 105 g (0,9 Mol) N,N-Dimethylcarbamidsäureäthylester versetzt. Man erhitzt 1 Std. auf 40-50° C und dann 1 Std. zum Sieden. Durch fraktionierende Destillation werden 40 g 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure-äthylester erhalten.

Beispiel 4

Die Lösung von 64,5 g (0,3 Mol) Trichlormethylisocyaniddichlorid in 40 ml Chlorbenzol wird unter Eiskühlung zunächst mit 40 g (0,3 Mol) β -Aminocrotonsäureäthylester und dann mit 0,5 g Triphenylphosphin (oder N-Methyldiphenylamin) versetzt. Man erhitzt bis zur Beendigung der Gasentwicklung zum Sieden und fraktioniert dann i. Vak. Bei 110-115° C / 0,3 Torr gehen ca. 35 g 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäureäthylester über.

10

Beispiel 5

64,5 g (0,3 Mol) Trichlormethylisocyaniddichlorid werden unter Eiskühlung und Rühren portionsweise mit 40 g (0,3 Mol) β-Aminocrotonsäureäthylester versetzt. Man gibt dann 0,5 g Eisen-III-chlorid zu und erhitzt auf 120-130° C bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung. Durch fraktionierte Destillation erhält man 25 g 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure-äthylester.

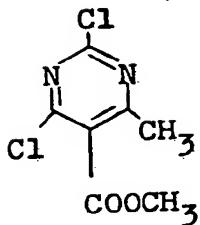
Beispiel 6

0,4 Mol Trichlormethylisocyaniddichlorid werden unter Eiskühlung und Rühren portionsweise bei 0-10° C mit 0,4 Mol β-Aminocrotonsäureäthylester versetzt. Man erhitzt ca. 1 Std. auf 60-70° C, 1 Std. auf 110-120° C und 1 Std. auf 130-140° C. Durch fraktionierte Destillation werden 18 g 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure-äthylester erhalten.

Beispiel 7

Eine Lösung von 215 g (1 Mol) Trichlormethylisocyaniddichlorid in 700 ml trockenem Benzol wird unter Eiskühlung und Rühren portionsweise mit 230 g (2 Mol) β-Aminocroton-säuremethylester und 150 g CaCO₃ versetzt. Man erhitzt vorsichtig bis zum Beginn der Gasentwicklung auf 40-60° C und entfernt dann die Heizquelle. Die Temperatur wird 1 Std. auf 50-60° C gehalten, wobei gelegentlich gekühlt werden muß. Dann erhitzt man noch 1 Std. zum Sieden. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter Beispiel 1 beschrieben. Die fraktionierte Destillation liefert 80 g der Verbindung der Formel

14



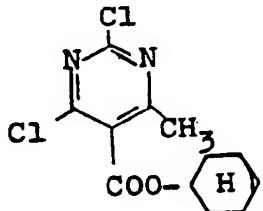
vom Kp 147-151°C/14 Torr. Der 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäuremethylester kristallisiert rasch beim Stehen. Nach Umkristallisation aus Waschbenzin (Kp 110-140°C) schmelzen die farblosen Kristalle bei 79-81°C.

Analyse: $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (Molgewicht 221)

	C	H	Cl	N
Ber.:	38,0 %	2,71 %	32,1 %	12,68 %
Gef.:	38,3 %	2,9 %	31,7 %	12,6 %

Beispiel 8

Eine Lösung von 86 g (0,4 Mol) Trichlormethylisocyaniddichlorid in 400 ml trockenem Benzol wird bei 10-20°C tropfenweise mit einer Lösung von 146 g (0,8 Mol) β-Aminocroton-säurecyclohexylester in 40 ml Benzol und darauf mit 60 g (0,6 Mol) CaCO_3 versetzt. Man erhitzt auf 40-50°C, bis die Gasentwicklung nachläßt und kocht dann noch 1 Std. unter Rückfluß. Aufarbeitung wie Beispiel 1. Durch fraktionierte Destillation erhält man 80 g der Verbindung der Formel



12

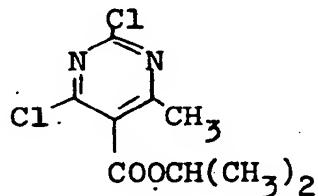
vom Kp 135-137° C / 0,14 Torr, n_D^{20} : 1,5292

Analys : $C_{12}H_{14}Cl_2N_2O_2$ (Molgewicht 289)

C	H	Cl	N
Ber.: 50,0 %	4,85 %	24,4 %	9,7 %
Gef.: 50,5 %	4,8 %	23,4 %	9,7 %

Beispiel 9

Eine Lösung von 129 g (0,6 Mol) Trichlormethylisocyaniddichlorid in 450 ml trockenem Benzol wird bei 10-20° C zunächst mit einer Lösung von 172 g (1,2 Mol) β -Aminocroton-säureisopropylester in 200 ml trockenem Benzol und dann mit 90 g (0,9 Mol) $CaCO_3$ versetzt. Weitere Durchführung und Aufarbeitung wie bei Beispiel 1. Durch fraktionierte Destillation erhält man 100 g der Verbindung der Formel



vom Kp 120-122° C / 0,6-0,8 Torr, n_D^{20} : 1,5094

Analyse: $C_6H_{10}Cl_2N_2O_2$ (Molgewicht 249)

N

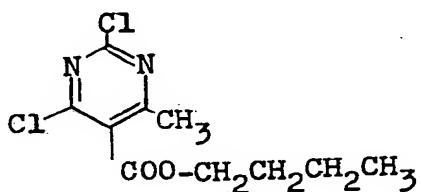
Ber.: 11,25 %

Gef.: 11,3 %

13

Beispiel 10

Eine Lösung von 107,5 g (0,5 Mol) Trichlormethylisocyanid-dichlorid in 300 ml abs. Benzol wird bei 10-20° C mit einer Lösung 157 g (1 Mol) β-Aminocrotonsäure-n-butylester in 200 ml Benzol und 75 g (0,75 Mol) CaCO₃ versetzt. Weitere Durchführung und Aufarbeitung wie in Beispiel 1. Durch fraktionierte Destillation erhält man 95 g der Verbindung der Formel



vom Kp. 138° C / 0,9 Torr, n_D²⁰: 1,5105.

Analyse: C₁₀H₁₂Cl₂N₂O₂ (Molgewicht 263)

N

Ber.: 10,65 %

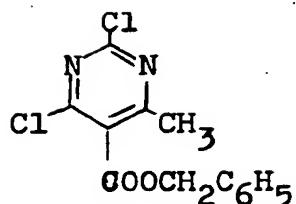
Gef.: 10,8 %

Beispiel 11

Eine Lösung von 86 g (0,4 Mol) Trichlormethylisocyaniddichlorid in 400 ml trockenem Benzol wird bei 10-20° C mit einer Lösung von 153 g (0,8 Mol) β-Aminocrotonsäurebenzylester in 50 ml Benzol und 60 g (0,6 Mol) CaCO₃ versetzt. Weitere Durchführung und Aufarbeitung wie bei Beispiel 1. Die fraktionierte Destillation liefert 35 g der Verbindung

2064096

der F rmel



vom Kp 149-151° C / 0,2 Torr, n_D^{20} : 1,5683

Analyse: C₁₃H₁₀Cl₂N₂O₂ (Molgewicht 297)

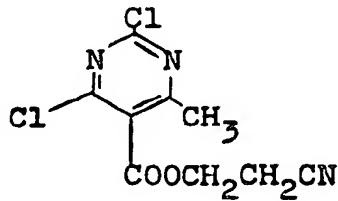
N

Ber.: 9,44 %

Gef.: 9,0 %

Beispiel 12

Eine Lösung von 107,5 g (0,5 Mol) Trichlormethylisocyanid-dichlorid in 350 ml trockenem Benzol wird unter Eiskühlung und Rühren bei 10-20 °C zunächst tropfenweise mit einer Lösung von 155 g (1 Mol) β-Aminocrotonsäure-β'-cyanäthylester in 200 ml Benzol und dann mit 75 g (0,75 Mol) CaCO₃ versetzt. Weitere Durchführung und Aufarbeitung wie bei Beispiel 1. Die fraktionierte Feinvakuumdestillation liefert 55 g der Verbindung der Formel



vom Kp 163-167° C / 0,2 Torr, n_D^{20} : 1,5314

2064096

15

Analyse: C₉H₇Cl₂N₃O₂ (Molgewicht 260)

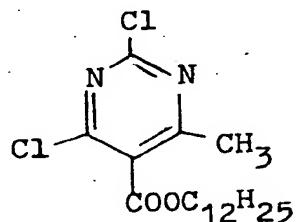
N

Ber.: 16,16 %

Gef.: 16,2 %

Beispiel 13

Eine Lösung von 107,5 g (0,5 Mol) Trichlormethylisocyaniddichlorid in 300 ml abs. Benzol wird bei 10-20 °C mit einer Lösung von 269 g (1 Mol) β-Aminocrotonsäure-n-dodecylester in 300 ml Benzol sowie 75 g (0,75 Mol) CaCO₃ versetzt. Weitere Durchführung und Aufarbeitung wie bei Beispiel 1. Durch fraktionierte Destillation erhält man 115 g der Verbindung der Formel



vom Kp 205 - 207 °C / 0,7 Torr.

Analyse: C₁₈H₂₈Cl₂N₂O₂ (Molgewicht 375)

N

Ber.: 7,46 %

Gef.: 7,3 %

L A 13 391

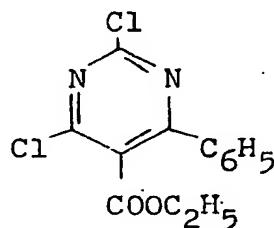
- 15 -

209828/1150

Ab

Beispiel 14

Eine Lösung von 107,5 g (0,5 Mol) Trichlormethylisocyanid-dichlorid in 400 ml trockenem Benzol wird unter Eiskühlung und Rühren bei 10-20 °C zunächst tropfenweise mit einer Lösung von 191 g (1 Mol) β-Aminozimtsäureäthylester in 250 ml Benzol und dann mit 75 g (0,75 Mol) CaCO₃ versetzt, Weitere Durchführung und Aufarbeitung wie bei Beispiel 1. Die fraktionierte Destillation liefert 95 g der Verbindung der Formel



vom Kp 138-142 °C / 0,15 Torr, n_D²⁰: 1,5884

Analyse: C₁₃H₁₀Cl₂N₂O₂ (Molgewicht 297)

N

Ber.: 9,44 %

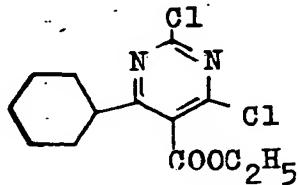
Gef.: 9,3 %

Beispiel 15

Eine Lösung von 107,5 g (0,5 Mol) Trichlormethylisocyaniddichlorid in 350 ml trockenem Benzol wird unter Eiskühlung und Rühren bei 10 - 20°C zunächst tropfenweise mit einer Lösung von 197 g (1 Mol) β-Cyclohexyl-β-aminoacrylsäureäthylester in 250 ml Benzol und dann mit 75 g (0,75 Mol) CaCO₃ versetzt.

2064096

17
Weitere Durchführung und Aufarbeitung wie bei Beispiel 1. Die fraktionierte Destillation liefert 85 g der Verbindung der Formel



vom Kp. 140-145°C / 0,15 Torr.

Analyse: C₁₃H₁₆Cl₂N₂O₂ (Molgewicht 303)

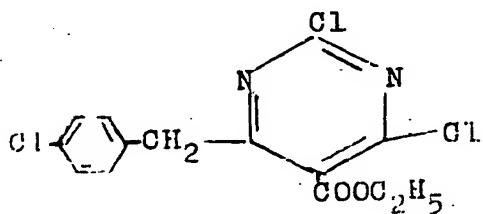
N

Ber.: 9,25 %

Gef.: 9,1 %

Beispiel 16

Eine Lösung von 107,5 g (0,5 Mol) Trichlormethylisocyaniddichlorid in 450 ml trockenem Benzol wird unter Eiskühlung und Rühren bei 10-20°C zunächst tropfenweise mit einer Lösung von 239,5 g (1 Mol) β-(p-Chlorbenzyl)-β-aminoacrylsäureäthylester in 250 ml Benzol und dann mit 75 g (0,75 Mol) CaCO₃ versetzt. Weitere Durchführung wie bei Beispiel 1. Die fraktionierte Destillation liefert 92 g der Verbindung der Formel



Le A 13 341

- 17 -

209823 / 1150

2064096

18

vom Kp. 165-168°C / 0,2 Torr.

Analyse: C₁₄H₁₁Cl₃N₂O₂ (Molgewicht 345,4)

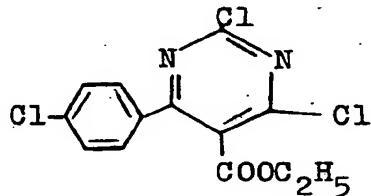
N

Ber.: 8,11 %

Gef.: 8,3 %

Beispiel 17

Eine Lösung von 107,5 g (0,5 Mol) Trichlormethylisocyaniddichlorid in 350 ml trockenem Benzol wird unter Rühren bei 10-20°C zunächst mit einer Lösung von 225,5 g (1 Mol) β-(p-Chlorphenyl)-β-aminoacrylsäureäthylester und dann mit 75 g (0,75 Mol) CaCO₃ versetzt. Weitere Durchführung wie bei Beispiel 1. Die fraktionierte Destillation liefert 105 g der Verbindung der Formel



vom Kp. 153-156°C / 0,3 Torr.

Analyse: C₁₃H₉Cl₃N₂O₂ (Molgewicht 331,5)

N

Ber.: 8,45 %

Gef.: 8,3 %

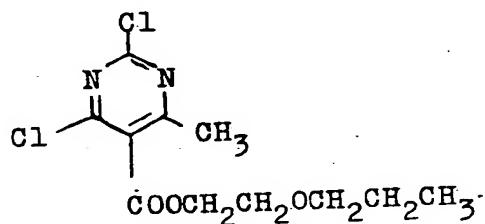
Le A 13 591

209823 / 1150

B

Beispiel 18

Eine Lösung von 107,5 g (0,5 Mol) Trichlormethylisocyaniddichlorid in 350 ml trockenem Benzol wird unter Eiskühlung und Rühren bei 10-20°C zunächst tropfenweise mit einer Lösung von 187 g (1 Mol) β -Amino-crotonsäure- β' -propoxy-äthylester in 200 ml Benzol und dann mit 75 g (0,75 Mol) CaCO_3 versetzt. Weitere Durchführung wie bei Beispiel 1. Die Destillation liefert 92 g der Verbindung der Formel



vom Kp. 133-135°C / 0,1 Torr.

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3$

N

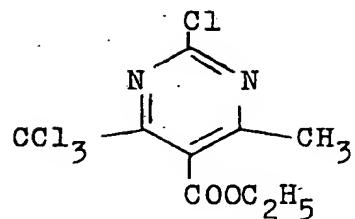
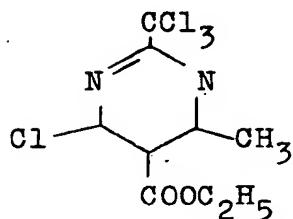
Ber.: 9,55 %

Gef.: 9,5 %

Beispiel 19

Eine Lösung von 149 g (0,5 Mol) Pentachloräthylisocyaniddichlorid in 350 ml Benzol wird unter Eiskühlung und Rühren bei 10-20°C zunächst tropfenweise mit einer Lösung von 129 g (1 Mol) β -Aminocrotonsäureäthylester in 150 ml Benzol und anschließend mit 75 g (0,75 Mol) CaCO_3 versetzt. Man erhitzt 4 - 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden. Weitere Durchführung wie bei Beispiel 1.

Die Destillation liefert 25 g eines Gemisches der Verbindungen der Formeln



vom Kp. 134-137°C / 0,4 Torr

Analyse: C₉H₈Cl₂N₂O₂ (Molgewicht 317,8)

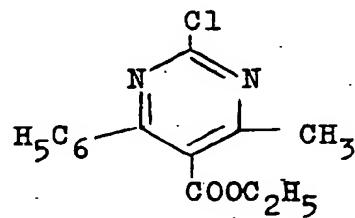
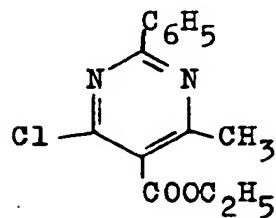
N

Ber.: 8,83 %

Gef.: 8,7 %

Beispiel 20

Die Lösung von 128,5 g (0,5 Mol) α,β -Dichlorbenzylisocyanid-dichlorid in 400 ml trockenem Benzol wird unter Eiskühlung und Rühren bei 10-20°C zunächst tropfenweise mit einer Lösung von 129 g (1 Mol) β -Aminocrotonsäureäthylester in 150 ml Benzol und dann mit 75 g (0,75 Mol) CaCO₃ versetzt. Man erhitzt bis zur Beendigung der Gasentwicklung zum Sieden. Weitere Durchführung wie bei Beispiel 1. Die Destillation liefert 25 g eines Gemisches der Verbindungen der Formeln



2064096

81

vom Kp. 136-139°C / 0,15 Torr

Analyse: C₁₄H₁₃ClN₂O₂ (Molgewicht 276,5)

N

Ber.: 10,1 %

Gef.: 10,2 %

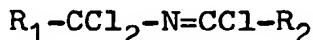
Le A 13 391

- 21 -

209828/1150

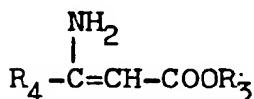
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Pyrimidin-5-carbonsäureestern, dadurch gekennzeichnet, daß Polychloralkylimidsäurechloride der allgemeinen Formel



wobei die Reste

R_1 und R_2 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Chlor, einen Perchlormethyl-, Perchloräthyl-, Trichlorvinyl-, Trifluormethyl-Rest oder einen gegebenenfalls durch Chlor oder den Trifluormethylrest ein- oder mehrfach substituierten Phenylrest bedeuten, mit β -Aminoacrylsäureestern der allgemeinen Formel

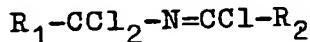


wobei

R_3 für einen gegebenenfalls verzweigten $C_1 - C_{12}$ -Alkyl- oder $C_5 - C_6$ -Cycloalkylrest steht und dieser Rest gegebenenfalls durch eine Alkoxy- oder Alkylmercaptogruppe, durch die Nitril- oder Alkoxycarbonylgruppe oder durch eine gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, einen C_1-C_3 -Alkyl oder den Trifluormethylrest ein- oder mehrfach substituierte Phenylgruppe substituiert ist und

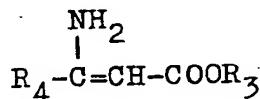
R_4 die gleiche Bedeutung wie R_3 hat oder für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls durch Fluor, durch Chlor, durch einen C_1-C_3 -Alkyl- oder Trifluormethylrest ein- oder mehrfach substituierte Phenylgruppe sowie für die Naphthylgruppe steht, umsetzt.

2. Verfahren zur Herstellung von Pyrimidin-5-carbonsäureestern, dadurch gekennzeichnet, daß Polychloralkylimidsäurechloride der allgemeinen Formel



wobei

R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, einen Perchlormethyl-, Perchloräthyl-, Trifluormethylrest oder einen gegebenenfalls durch Chlor ein- oder mehrfach substituierten Phenylrest bedeuten,
mit β -Aminoacrylsäureester der allgemeinen Formel



wobei

R_3 für den Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl, Dodecyl- oder Cyclohexyl-Rest steht, wobei dieser Rest gegebenenfalls durch eine Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, die Nitril-, die Methoxycarbonyl-, die Äthoxycarbonyl- oder durch eine Phenylgruppe substituiert ist und

R_4 für Wasserstoff, für den Methyl, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl, Cyclohexyl-Rest oder für einen gegebenenfalls durch Chlor oder durch ein Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Isopropylrest substituierte Phenylgruppe sowie für die Naphthylgruppe steht, umsetzt.

3. Verfahren zur Herstellung von Pyrimidin-5-carbonsäureestern, dadurch gekennzeichnet, daß als Polychloralkylimidsäurechloride Dichlormethylisocyaniddichlorid, N-Pentachloräthylisocyaniddichlorid, α,ω -Dichlorbenzylisocyaniddichlorid, α,ω -Dichlor-pentachlorbenzyl-isocyaniddichlorid, Pentachlorallylisocyaniddichlorid, α,ω -Dichlor-o-chlorbenzylisocyaniddichlorid, α,ω -Dichlor-m-chlorbenzylisocyaniddichlorid, α,ω -Dichlor-p-chlorbenzylisocyaniddichlorid, α,ω -Dichlor-3,4-dichlorbenzylisocyaniddichlorid, α,ω -Dichlor-m-trifluormethylbenzylisocyaniddichlorid, N-Pentachloräthyl-trichloracetimidsäurechlorid, N-(α,ω -Dichlorbenzyl)-trichloracetimidsäurechlorid, N-(α,ω -Dichlor-2-chlorbenzyl)-trichloracetimidsäurechlorid oder N-(α,ω -Dichlor-2,4-dichlorbenzyl)-trichloracetimidsäurechlorid

und als β -Aminoacrylsäureester

β -Aminocrotonsäure-n-butylester, β -Aminocrotonsäurecyclohexylester, β -Aminocrotonsäurebenzylester, β -Aminocrotonsäure- β' -cyanäthylester, β -Aminozimtsäuremethylester, β -Aminozimtsäureäthylester, p-Chlor- β -aminozimtsäureäthylester, β -Amino- β -äthyl-acrylsäureäthylester, β -Amino- β -n-butyl-acrylsäureäthylester, β -Aminocrotonsäuredodecylester, β -Amino- β -(p-chlorbenzyl)-acrylsäureäthylester oder β -Aminocrotonsäure- β' -propoxyäthylester Verwendung finden.

4. Verfahren zur Herstellung von Pyrimidin-5-carbonsäureestern, dadurch gekennzeichnet, daß Trichlormethylisocyaniddichlorid und β -Aminocrotonsäuremethylester oder β -Aminocrotonsäureäthylester Verwendung finden.

5. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Reaktion Temperaturen von 0 bis 250°C eingehalten werden.

6. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Reaktion Temperaturen von 0° bis 150°C eingehalten werden.

7. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an β -Aminoacrylsäureester so bemessen wird, daß 1 bis 4 Äquivalente pro Mol Polychloralkylimidsäurechlorid zur Verfügung stehen.

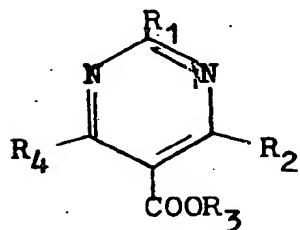
8. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Benzol, Toluol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Äther, Tetrahydrofuran, Sulfolan, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff Verwendung finden.

9. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den bei der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoff mit Calciumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumoxid, Bariumoxid, Natriumbicarbonat, Natriumacetat, Aetznatron, Pyridin, Triäthylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylcarbamidsäureester, Triäthylendiamin, 1,8-Diaza-bicyclo [5.4.0]undec-7-en, Äthyl-diisopropylamin oder Äthyldicyclohexylamin als Base bindet.

10. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Triarylphosphinen oder Triaryl- oder Alkyldiarylaminen, Eisen-III-chlorid, Aluminiumchlorid oder Zinntetrachlorid als Katalysator durchführt.

11. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion zweiphasig, an der Grenzfläche eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels und Wasser in Gegenwart einer Base gemäß Anspruch 9 bei 0° bis 20°C durchgeführt wird, wobei als Lösungsmittel Benzol, Toluol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Äther, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff Verwendung finden.

12. Pyrimidin-5-carbonsäureest r d r allgemein n Form 1



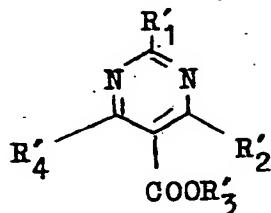
dadurch gekennzeichnet, daß

R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und für Chlor, den Perchlormethyl-, den Perchloraethyl-, den Trichlor-, vinyl- oder den Trifluormethylrest stehen,

R_3 für einen gegebenenfalls verzweigten $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ -Alkyl-Rest oder einen C_5 - oder C_6 -Cycloalkyl-Rest steht, wobei dieser Rest gegebenenfalls durch eine Alkoxy- oder Alkylmercapto-Gruppe, durch die Nitril- oder Alkoxy carbonylgruppe oder durch eine gegebenenfalls durch Halogen, durch einen $\text{C}_1\text{-}\text{C}_3$ -Alkyl- oder durch den Trifluormethylrest ein- oder mehrfach substituierte Phenylgruppe substituiert ist und

R_4 für einen $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{12}$ -Alkyl- oder einen C_5 - oder C_6 -Cycloalkylrest steht, wobei dieser Rest wiederum gegebenenfalls durch die Nitril- oder Alkoxy carbonylgruppe sowie durch eine gegebenenfalls durch Halogen, einen $\text{C}_1\text{-}\text{C}_3$ -Alkylrest oder den Trifluormethylrest ein- oder mehrfach substituierte Phenylgruppe substituiert ist und ferner für eine gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, einen $\text{C}_1\text{-}\text{C}_3$ -Alkyl- oder den Trifluormethylrest ein- oder mehrfach substituierte Phenylgruppe sowie für die Naphthylgruppe steht.

13. Pyrimidin-5-carbonsäur ester der allg meinen Formel



dadurch gekennzeichnet, daß

R'_1 und R'_2 gleich oder verschieden sind und für Chlor, den Perchlormethyl-, den Perchloräthyl-, den Trifluorvinyl- oder den Trifluormethylrest stehen,
 R'_3 für den Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Dodecyl- oder Cyclohexyl-Rest steht, wobei dieser Rest gegebenenfalls durch eine Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, die Nitril-, die Methoxycarbonyl-, die Äthoxycarbonyl- oder durch eine Phenylgruppe substituiert ist und
 R'_4 für den Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Cyclohexyl-Rest oder für einen gegebenenfalls durch Chlor oder durch eine Methyl-, Äthyl-, Propyl- oder Isopropyl-Rest substituierte Phenylgruppe sowie für die Naphthylgruppe steht.

14. 2,4-Dichlor-6-methylpyrimidin-5-carbonsäurepropylester,
 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure-n-butylester,
 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure-n-dodecylester,
 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäurecyclohexylester,
 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäurebenzylester, 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure-8-cyanäthylester, 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäure-8-propoxyäthylester,

2064096

98

2,4-Dichlor-6-cyclohexyl-pyrimidin-5-carbonsäureäthylester,
2,4-Dichlor-6-phenyl-pyrimidin-5-carbonsäureäthylester, 2,4-Dichlor-6-(p-chlorphenyl)-pyrimidin-5-carbonsäureäthylester und
2,4-Dichlor-6-(p-chlorbenzyl)-pyrimidin-5-carbonsäureäthylester.

15. 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäuremethylester
und 2,4-Dichlor-6-methyl-pyrimidin-5-carbonsäureäthylester.

